КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том LI 1989 № 1

УДК 541.182.64 : 620.192.53

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ НАБУХАНИЯ ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Жарких Н. И.

Получена формула, связывающая электростатическую компоненту давления набухания с плотностью заряда и степенью дисперсности лиофильной дисперсной системы. Формула справедлива для произвольных потенциалов поверхности и геометрической модели системы при условии справедливости гомогенного приближения (приближения постоянства потенциала двойного слоя внутри дисперсии), для этого условия получены количественные неравенства.

Электростатическая компонента расклинивающего давления в дисперсных системах изучается экспериментально и теоретически уже несколько десятков лет. Трудами Дерягина и его школы установлено, что это явление играет исключительно важную роль почти во всех коллоидно-химических системах с водной дисперсионной средой и во многих других жидких дисперсионных средах [1]. Этот факт — общепризнанное достижение коллоидной науки, вошедшее в учебники [2—4]. Ознакомление с характером теоретических исследований в области электростатического расклинивающего давления показывает, что основное внимание уделяется той области параметров модели двойного слоя (ДС), которая соответствует классическим объектам коллоидной химии: латексам, частицам окислов металлов (лиофобным коллоидам), и значительно меньшее число работ посвящено моделированию ДС и вычислению расклинивающего давления для ситуаций, которые соответствуют лиофильным объектам (полиэлектролиты, биополимеры, синтетические полимерные мембраны, иониты). Сравнительная характеристика этих двух классов объектов (не претендующая на точность числовых значений) приведена в табл. 1.

Анализ литературы показывает, что даже немногие имеющиеся работы по моделированию давления набухания лиофильных систем не связаны с основной массой работ по теории расклинивающего давления. Эти области предстают в настоящее время как бы независимыми, тогда как на самом деле физические основы этих теорий одни и те же, а математический аппарат различается лишь постольку, поскольку нам необходимо работать с различными наборами параметров одной и той же модели. Такой отрыв не лучшим образом сказывается на уровне теоретического понимания явления набухания лиофильных заряженных систем. В частности, даже тот факт, что широко используемое в теории мембранных явлений соотношение Доннана вытекает как частный случай из решения уравнения Пуассона — Больцмана, сравнительно мало известен среди специалистов по мембранам.

Модель для описания давления набухания. Давление набухания, как и расклинивающее давление (здесь и далее мы рассматриваем только электростатическую компоненту), есть результат отталкивания фиксированных зарядов дисперсной фазы, экранируемых ионами, находящимися в растворе. Поэтому в теоретическом отношении эти явления тождественны, и для описания давления набухания должен использоваться аппарат теории расклинивающего давления. Основное отличие объектов, в которых наблюдается давление набухания, от объектов, уже подробно описанных теоретически, состоит в том, что первые имеют намного мень-

Таблица 1

Особенности лиофобных и лиофильных дисперсных систем, существенные для моделирования расклинивающего давления

Свой ство	Система	
	лиофобная	лиофильная
Размер частиц	⩾1000 Å	⩾2—3 Å
Объемная доля	Малая (две частицы)	До 70%
Относительная толщина двойного слоя по сравнению с размером частицы	Малая	1 и более
Перекрытие ДС	Существенно только в области контакта	Может быть существенно во всем объеме
Взаимное расположение частиц	Случайное	Относительно упорядоченное
Основное кинетическое свойство	Коагуляция	Пептизация
Форма проявления поверхностных сил отталкивания	Замедление или предотвращение коагуляции	Давление набухания

ший характерный размер (большую степень дисперсности), чем вторые (см. табл. 1). Это количественное различие приводит к качественному отличию проявления сил отталкивания: если при моделировании лиофобных объектов основную роль играет взаимодействие между двумя частицами, то в лиофильных — коллективное взаимодействие между многими «частицами» (будь то реальными частицами полиэлектролита или условно выделяемыми сегментами матрицы мембраны). Такое отличие обусловлено тем, что типичный лиофобный объект велик по сравнению с толщиной диффузного ДС

$$a \gg 1 \tag{1}$$

где a — характерный размер объекта (здесь и далее все линейные размеры измерены в единицах дебаевского радиуса экранирования)[1], а типичный лиофильный объект меньше этой толщины

$$a \ll 1 \tag{2}$$

Таким образом, задача вычисления давления набухания сводится к расчету строения ДС в системе с толстыми и сильно перекрытыми двойными слоями соседних частиц. Работы этого плана почти без исключений основываются на предположении о малости потенциала поверхности частиц ζ (здесь и далее все потенциалы измерены в единицах RT/F)

$$|\zeta| \leqslant 1 \tag{3}$$

Исходное уравнение Пуассона — Больцмана

$$\Delta\varphi = \operatorname{sh}\varphi \tag{4}$$

где φ — потенциал ДС (мы ограничиваемся случаем 1-1-электролита) при этом превращается в линейное уравнение Дебая

$$\Delta\varphi = \varphi \tag{5}$$

которое и решается для той или иной геометрической модели дисперсной системы [5—8].

[1] Особый случай составляют предельно мелкодисперсные лиофобные коллоиды, например красный золь золота, размер которых соизмерим с дебаевским радиусом. Для них область перекрытия двойных слоев при контакте может быть очень большой и в то же время основное явление для них — коагуляция, а не пептизация. Такое поведение не укладывается в предложенную классификацию; расчет расклинивающего давления в этом случае весьма сложен [1, § 6, 7; 24].

Особое направление в исследовании расклинивающего давления в концентрированных дисперсных системах представляет цикл работ по вычислительному моделированию уравнения состояния суспензий заряженных сферических частиц [9—12]. Для наших целей, однако, результаты этого моделирования не имеют значения, так как исходным моментом моделирования непременно является задание в явном виде потенциала взаимодействия между частицами (в цитированных работах задавался парный потенциал из теории ДЛФО); тем самым возможные коллективные взаимодействия полностью игнорируются.

Рассматриваемая нами модель основывается на уравнении Пуассона — Больцмана (4), но для вычислений мы будем использовать не предположение о малости потенциала поверхности частиц (3), а предположение о сильном перекрытии ДС соседних частиц. Это приближение будем называть гомогенным (так как потенциал ДС почти постоянен внутри такой дисперсной системы), или доннановским, так как выполняется соотношение Доннана для связи заряда ДС с потенциалом поверхности

$$\zeta = \ln\left(-\frac{G}{2C_0} + \sqrt{1 + \frac{G^2}{4C_0^2}}\right) \qquad (6)$$

где G — объемная плотность фиксированного заряда; C_0 — концентрация электролита в растворе, находящемся в равновесии с дисперсией. Вначале рассмотрим вопрос о давлении набухания в этом пределе, а затем вопрос о пределах применимости самого приближения.

Давление набухания в доннановском приближении. При вычислении давления набухания $P_н$ воспользуемся формулой Ленгмюра

$$P_н = 2RTC_0(\operatorname{ch}\varphi_B - 1) \qquad (7)$$

где φ_B — потенциал ДС в точке системы, где электрическое поле ДС равно нулю. Используя (7), предполагаем, что условия, при которых формула Ленгмюра дает верное выражение для расклинивающего давления, выполнены (подробно этот вопрос рассмотрен в [1, § 6.1]).

В предположении очень сильного перекрытия ДС, точный критерий которого будет установлен ниже, потенциал ДС постоянен всюду внутри дисперсной системы

$$\varphi(\mathbf{r}) \approx \zeta$$

$$\varphi_B \approx \zeta \qquad (8)$$

и таким образом, расклинивающее давление очень просто выражается через ζ-потенциал такой системы (называемой также доннановским потенциалом)

$$P_н = 2RTC_0(\operatorname{ch}\zeta - 1) \qquad (9)$$

Важность формулы (9) состоит в том, что она дает выражение для давления набухания **любой дисперсной системы независимо от ее геометрического строения:** две находящиеся в контакте дисперсные системы с одинаковыми доннановскими потенциалами будут иметь одинаковое давление набухания при условии, что для обеих систем справедливо гомогенное приближение. Когда же две дисперсные системы будут иметь одинаковый доннановский потенциал? Чтобы ответить на этот вопрос, выразим ζ-потенциал через плотность заряда и геометрические параметры. Так как потенциал ДС постоянен, то плотность объемного заряда в нем также постоянна и равна ρ

$$\rho = -2FC_0 \operatorname{sh}\zeta \qquad (10)$$

Общий заряд диффузной обкладки ДС равен Q

$$Q = \rho V = -2FC_0 V \operatorname{sh}\zeta \qquad (11)$$

где V — объем порового пространства системы (так как в гомогенном пределе ДС занимает весь предоставленный ему объем). Этот заряд уравновешивается фиксированным зарядом дисперсной фазы, равным

$$-Q=\sigma S \tag{12}$$

где σ — поверхностная плотность заряда, S — площадь поверхности дисперсной фазы. Приравнивая (11) и (12), получаем

$$\operatorname{sh}\zeta=\frac{\sigma S}{2FC_0V} \tag{13}$$

Таким образом, ζ-потенциалы систем будут равны, если у них равны параметры безразмерного заряда

$$\left(\frac{\sigma S}{C_0V}\right)_1=\left(\frac{\sigma S}{C_0V}\right)_2=\text{idem} \tag{14}$$

Чтобы практически воспользоваться критерием (14), предположим, что концентрации элекгролита одинаковы

$$C_0=\text{idem} \tag{15}$$

и одинаковы плотности заряда

$$\sigma=\text{idem} \tag{16}$$

Тогда равенство ζ-потенциалов будет достигнуто при условии равенства геометрического параметра

$$\lambda\equiv\frac{V}{S}=\text{idem} \tag{17}$$

независимо от конкретной формы поверхности дисперсной фазы.

В чем смысл параметра λ? Он тесно связан с таким популярным показателем дисперсности, как удельная поверхность. В самом деле, обозначим через $S_{уд}$ площадь поверхности дисперсной фазы на единицу веса сухой дисперсной фазы. Если плотность дисперсной фазы обозначить через $\rho_д$, а объемную долю ее — через α, то

$$S_{уд}=\frac{S}{V_0\rho_д\alpha}=\frac{S}{V}\,\frac{V}{V_0}\,\frac{1}{\rho_д\alpha}=\frac{1}{\lambda\rho_д}\,\frac{(1-\alpha)}{\alpha}$$

откуда

$$\lambda=\frac{(1-\alpha)}{\alpha\rho_дS_{уд}} \tag{18}$$

(V_0 — общий объем дисперсной системы).

Таким образом, показатель дисперсности λ тесно связан с традиционным показателем $S_{уд}$, но связь эта не непосредственная, так как объемная доля и, возможно, удельная поверхность лиофильной системы изменяются в процессе набухания. Поэтому (18) представляет собой не столько расчетную формулу для λ, сколько иллюстрацию взаимосвязи величин λ и $S_{уд}$; точным же определением параметра является (17)

$$\lambda=\frac{\text{объем дисперсионной среды}}{\text{площадь поверхности дисперсной фазы}}$$

Для теоретического исследования можем задаться определенной геометрической моделью дисперсной системы и, вычислив для нее это отношение, устанавливать эквивалентность различных геометрических моделей. Некоторые результаты такого рода представлены в табл. 2. Из нее, например, видно, что результат моделирования дисперсной системы сферическими полостями будет совпадать с результатом моделирования цилиндрическими капиллярами при условии, что радиус капилляров составляет $^2/_3$ радиуса полостей и т. д.

Таблица 2

Свойства различных геометрических моделей

Свойство	Исходный геометрический параметр, a	Объем дисперсионной среды	Радиус ячейки	Площадь поверхности дисперсной фазы	Геометрический параметр, λ	Точка B в (20)	Точка A в (19)	Решение краевой задачи (22), (20), (23) $\varphi_1/\operatorname{sh}\zeta =$	Поправка к потенциалу $\varphi_1(B)/(a^2 \operatorname{sh}\zeta)$	Функция $f(\alpha)$ в (24)
Сферическая полость	Радиус	$\frac{4\pi a^3}{3}$	—	$4\pi a^2$	$\frac{a}{3}$	Центр полости	Поверхность дисперсной фазы	$\frac{1}{6}(r^2 - a^2)$	$-\frac{1}{6}$	3
Цилиндрический капилляр	»	$\pi a^2 L$	—	$2\pi a L$	$\frac{a}{2}$	Центр капилляра	То же	$\frac{1}{4}(\rho^2 - a^2)$	$-\frac{1}{4}$	1
Плоский капилляр	Полуширина	$2aLH$	—	$2LH$	a	Центр капилляра	»	$\frac{1}{2}(x^2 - a^2)$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Решетка цилиндров	Радиус цилиндра	$\pi (b^2 - a^2) L$	$\frac{a}{\sqrt{\alpha}}$	$2\pi a L$	$\frac{a}{2}\,\frac{(1-\alpha)}{\alpha}$	Поверхность ячейки	»	$\frac{\rho^2}{4} - \frac{b^2}{2}\ln\rho - \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{2}\ln a$	$\frac{1}{4\alpha} - \frac{1}{4} + \frac{\ln\alpha}{2\alpha}$	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}\left(1 - \frac{1 + 2\ln\alpha}{\alpha}\right)$
Решетка сфер	Радиус сферы	$\frac{4\pi}{3}(b^3 - a^3)$	$\frac{a}{\sqrt[3]{\alpha}}$	$4\pi a^2$	$\frac{a}{3}\,\frac{(1-\alpha)}{\alpha}$	То же	»	$\frac{r^2}{6} + \frac{b^3}{3r} - \frac{a^2}{6} - \frac{b^3}{3a}$	$\frac{1}{2\alpha^{2/3}} - \frac{1}{6} - \frac{1}{3\alpha}$	$\frac{9\alpha^2}{(1-\alpha)^2}\left(\frac{1}{6} - \frac{1}{2\alpha^{2/3}} + \frac{1}{3\alpha}\right)$

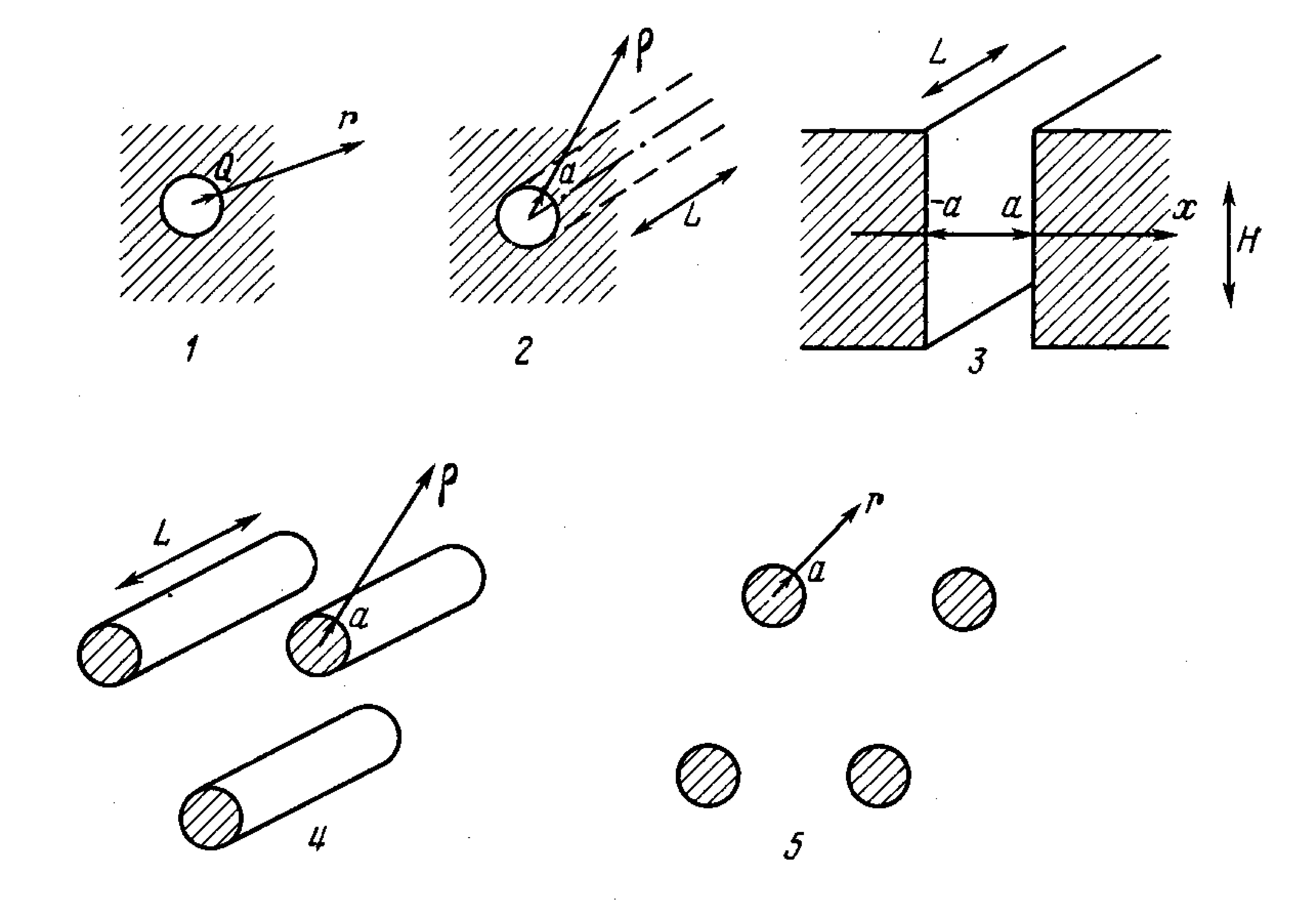


Рис. 1. Системы координат и исходные геометрические параметры моделей: *1* — сферическая полость; *2* — цилиндрический капилляр; *3* — плоский капилляр; *4* — решетка цилиндров; *5* — решетка сфер

Таким образом, все геометрические модели с одинаковым параметром λ равноценны в том отношении, что предсказывают одинаковое давление набухания. Этот результат важен, так как обосновывает правомерность применения регулярных геометрических образов для моделирования иррегулярного порового пространства лиофильной дисперсной системы.

Пределы применимости доннановского приближения. Чтобы определить пределы применимости гомогенного описания дисперсной системы, необходимо решить уравнение Пуассона—Больцмана (4) с краевыми условиями

$$\varphi|_A = \zeta \tag{19}$$

$$\left.\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right|_B = 0 \tag{20}$$

где A — точки, лежащие на поверхности дисперсной фазы, B — точки, где по соображениям симметрии электрическое поле должно отсутствовать. Рассмотрим пять вариантов геометрии (см. табл. 2): сферические полости, цилиндрические капилляры, плоские капилляры, решетку цилиндрических нитей и решетку сферических частиц (рис. 1). Этот набор моделей охватывает практически все возможные регулярные геометрические структуры. Модели, включающие объемы эллипсоидальной формы, при некоторых предельных значениях параметров вырождаются в рассматриваемое нами множество моделей (табл. 3), поэтому можно думать, что их рассмотрение, весьма громоздкое в математическом отношении, не принесет много нового.

Из решения краевой задачи (4), (19), (20) мы должны найти поправку к приближенному выражению для потенциала в точке B [8]

$$\varphi_B = \zeta + \varphi_1(B) \tag{21}$$

Предполагая поправку φ_1 малой величиной, разложим уравнение (4) по φ_1

$$\Delta\varphi_1 = \operatorname{sh}\zeta + O(\varphi_1) \tag{22}$$

Таблица 3

Предельные случаи геометрических моделей с эллипсоидальными поверхностями

Модель	Эксцентриситет эллипсоида вращения	
	стремится	стремится к бесконечности
Эллипсоиды-частицы:		
вытянутые	Решетка сфер	Решетка цилиндров
сплюснутые	То же	Плоский капилляр
Эллипсоиды-полости:		
вытянутые	Сферическая полость	Цилиндрический капилляр
сплюснутые	То же	Плоский капилляр

для которого краевое условие (19) заменится на

$$\varphi_1/_A=0 \qquad (23)$$

Решения краевой задачи (23), (22), (20) приведены в табл. 2. Эти решения можно использовать для получения областей применимости гомогенного описания. Задавшись относительной погрешностью давления набухания ε (в нашем примере $\varepsilon=5\%$), мы определяем эти области неравенством

$$\lambda \leqslant \frac{1}{\operatorname{ch}\frac{\zeta}{2}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{2f(\alpha)}} \qquad (24)$$

где выражения для $f(\alpha)$ для разных геометрий приведены в табл. 2. Границы областей в зависимости от объемной доли приведены на рис. 2,

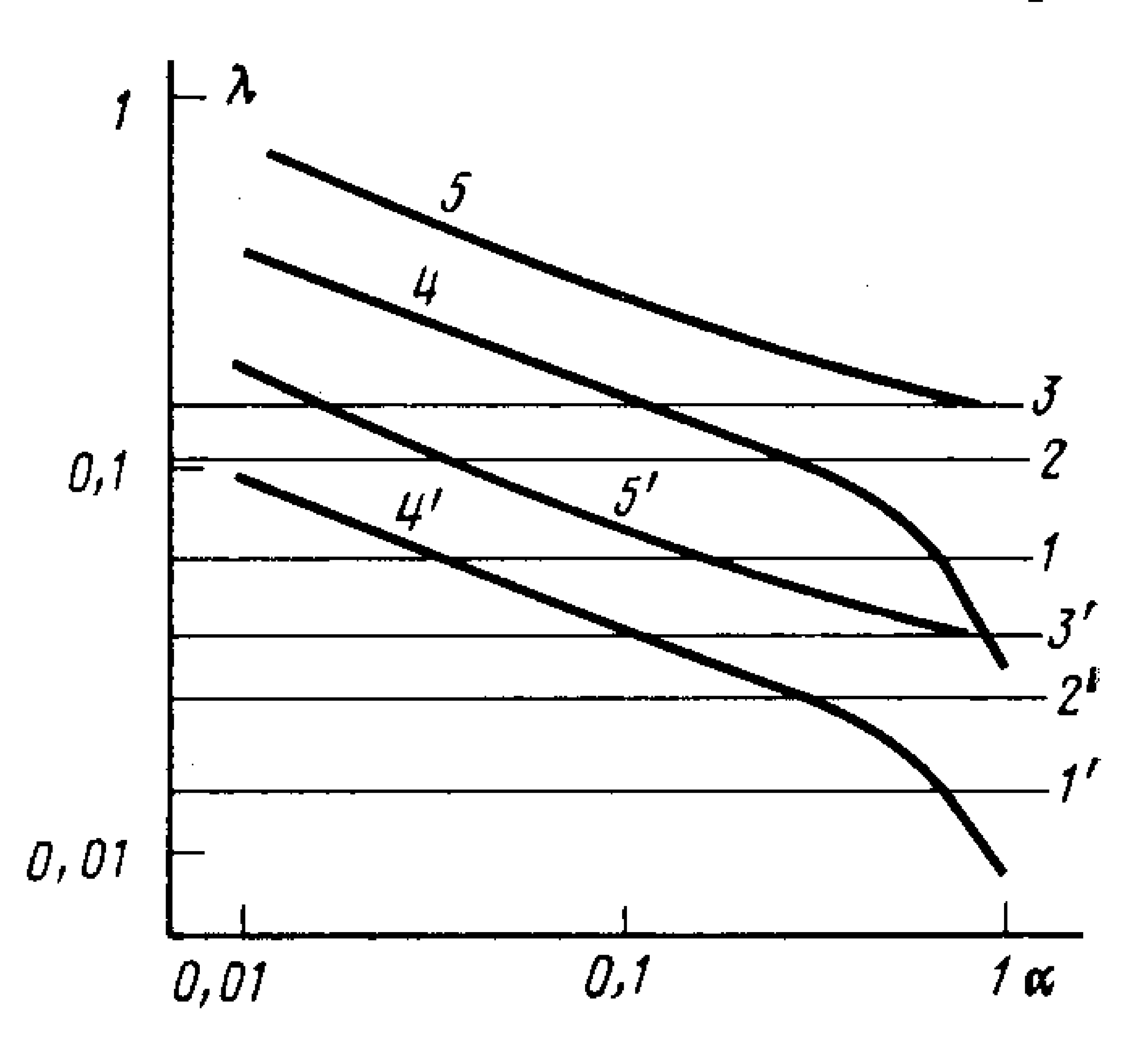


Рис. 2. Области справедливости гомогенного описания концентрированных дисперсных систем (они лежат ниже соответствующих кривых): *1—5* — $\zeta=2$; *1′—5′* — $\zeta=5$; цифры у кривых отвечают различным геометрическим моделям в соответствии с нумерацией рис. 1

из которого видно, что если неравенство (24) выполняется для сферических полостей, то оно практически всегда выполняется и для всех других геометрий. Поэтому в качестве критерия справедливости гомогенного описания можно использовать неравенство

$$\lambda \leqslant \frac{1}{\operatorname{ch}\frac{\zeta}{2}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{6}} \qquad (25)$$

Сравнительно жесткое ограничение на величину геометрического параметра физически обусловлено тем, что гомогенное описание справедливо в условиях перекрытия внутренних областей диффузной обкладки ДС, т. е. областей, где происходит быстрое снижение потенциала до величины порядка единицы. Эта область существенно тоньше дебаевского ра-

диуса и с ростом ζ-потенциала все больше утоньшается, в связи с чем неравенства (24), (25) содержат экспоненту ζ-потенциала.

Очень близкие результаты получены в [13], правда только для решетки сферических частиц. Анализ влияния полидисперсности формы частиц на расклинивающее давление, насколько нам известно, не проводился. Работы по решению нелинейного уравнения Пуассона—Больцмана в концентрированных дисперсных системах [14—19] по большей части не затрагивают вопроса о расклинивающем давлении, а использование получаемых авторами решений затруднено различными обстоятельствами математического характера.

Особо следует остановиться на цикле работ [20—23], в котором электростатическое расклинивающее давление в концентрированной дисперсной системе исследуется именно в рамках гомогенного приближения. Однако они, к сожалению, изобилуют физическими несообразностями и математическими ошибками. В качестве примера физически неверного вывода приведем окончательный результат двух статей [21, 22], в которых утверждается, что одноименно заряженные частицы все же притягиваются (с оговоркой, что это относится только к концентрированным дисперсным системам, а две изолированные частицы с теми же поверхностными свойствами — отталкиваются). Вопросами о том, при какой объемной доле и по какой причине происходит столь удивительное изменение свойств электрических сил, авторы не задаются. В качестве примера математической софистики укажем, что краевое условие (20) задается на поверхности ячейки, содержащей две дисперсные частицы. Точная форма этой поверхности неизвестна, навязывание ей простой геометрической формы менее привлекательно, чем для ячейки с одной частицей. Авторы не определяют явно поверхности, на которой они задают (20), и поэтому не имеют необходимого числа уравнений для коэффициентов ряда Фурье. Для обхода этой трудности они предполагают справедливыми некоторые нетривиальные соотношения между искомыми коэффициентами, полагая, что дифференцированием полученного явно решения можно определить форму поверхности для граничного условия (20). В результате таких ошибок большое количество громоздких вычислений, которое можно было бы использовать для определения пределов применимости гомогенного подхода, оказалось выполненным напрасно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 399 с.
2. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
3. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
4. *Шелудко А.* Коллоидная химия. М.: Мир, 1984. 319 с.
5. *Inoue M., Wadati M.*//J. Phys. Soc. Japan. 1981. V. 50. № 3. P. 1027.
6. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.*//Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 567.
7. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.*//Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 571.
8. *Glendinning A., Russel W.*//J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 93. № 1. P. 95.
9. *van Megen W., Snook I.*//J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 53. № 2. P. 172.
10. *Snook I., van Megen W.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2. 1976. V. 72. № 1. P. 216.
11. *van Megen W., Snock I.*//Faraday Disc. Chem. Soc. 1978. № 65. P. 92.
12. *Gaylor K., van Megen W., Snook I.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2. 1979. V. 75. № 3. P. 451.
13. *Russel W., Benzing D.*//J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 83. № 1. P. 163.
14. *Lasare L., Sundheim B., Gregor H.*//J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 5. P. 641.
15. *Marceja S., Mitchell D., Minham B.*//Chem. Phys. Letters. 1976. V. 43. № 2. P. 353.
16. *Beunen J., White L.*//Colloids and Surface. 1981. V. 3. № 4. P. 371.
17. *Bratko D., Dolar D., Vlachy V.*//Vestn. Slov. kem. drust. 1981. V. 28. № 4. P. 321.
18. *Linse P., Gunnarson G., Jonsson B.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 3. P. 413.
19. *Mille M., Vanderkooi G.*//J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 79. № 2. P. 211.
20. *Chen C., Levine S.*//J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 43. № 3. P. 599.
21. *Feat G., Levine S.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2. 1975. V. 71. № 1. P. 102.

22. *Feat G., Levine S.*//J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 54. № 1. P. 34.
23. *Feat G., Levine S.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2. 1976. V. 72. № 2. P. 501.
24. *McCartney L., Levine S.*//J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 30. № 3. P. 345.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР
Киев

Поступила в редакцию
1.XII.1986

THE ELECTROSTATIC PRESSURE OF SWELLING OF LYOPHILIC DISPERSE SYSTEMS

Zharkykh N. I.

Summary

The formula was derived connecting the electrostatic component of the swelling pressure with the charge density and the degree of dispersity of the lyophilic disperse system. The formula hold for arbitrary potentials of the surface and the geometrical model of the system, provided that the homogeneous approximation is valid (the approximation of the constance of the potential of the double layer inside the diseprsion), the quantitative inequalities being obtained for this condition.